

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年10月21日 (21.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/089840 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>:

C03C 14/00

(74) 代理人: 江原省吾, 外 (EHARA, Syogo et al.); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目15番26号  
江原特許事務所 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2004/004722

(22) 国際出願日:

2004年3月31日 (31.03.2004)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2003-097960 2003年4月1日 (01.04.2003) JP  
 特願2003-337317 2003年9月29日 (29.09.2003) JP  
 特願2004-083270 2004年3月22日 (22.03.2004) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本電気硝子株式会社 (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 Shiga (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 益田紀彰 (MASUDA, Noriaki) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP). 大島洋 (OSHIMA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP). 渋谷武宏 (SHIBUYA, Takehiro) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

WO 2004/089840 A1

(54) Title: LUMINESCENT GLASS ARTICLE AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(54) 発明の名称: 発光性ガラス物品およびその製造方法

(57) Abstract: A luminescent glass article formed by generally uniformly dispersing luminescent substances in a glass, wherein a light transmittance is 20 to 90% when a thickness is 10 mm and an initial light emitting intensity immediately after the light of 1000 luxes is radiated thereto for 20 minutes is 200 to 4000 mcd/m<sup>2</sup>.(57) 要約: 本発明の発光性ガラス物品は、ガラス中に発光性物質が略均一に分散してなる発光性ガラス物品であつて、厚さ10mmにおいて、透光率が20~90%であり、1000ルクスの光を20分間照射した直後の初期発光強度が200~4000mcd/m<sup>2</sup>である。

## 明細書

### 発光性ガラス物品およびその製造方法

#### 技術分野

本発明は、主に舗道、建物の外装材や内装材、オブジェ、誘導灯、歩道灯、足元灯に用いられる発光性ガラス物品およびその製造方法に関するものである。

#### 背景技術

近年、建築物の多様化にともなって建築材料にガラス物品が多数使用されるようになってきており、特に、最近では光を使って機能性または装飾性（意匠性）を向上させた建築用ガラス物品が使用されるケースが増えている。

しかし、舗道、建物の外装材や内装材、オブジェ、高輝度を必要としない暗所での誘導灯、歩道の脇を照らす照明（歩道灯）、壁や段差を認識するために設置される足元灯等は光源として電球や蛍光灯などが不可欠であり、設計の自由度が制約される上に、メンテナンスが必要であった。これらの光源のかわりに、太陽光線等に含まれる紫外線や可視光線を吸収し、そのエネルギーを放出することによって長時間にわたって発光することができる建築材料、いわゆる発光性ガラス物品が使用されると、メンテナンスの必要がなく、設計の自由度を高めることができ、また、電力を消費しないため省エネルギーの点からも注目されている。

発光性ガラス物品として、ある組成を有するガラス自体が紫外線や可視光線を吸収して発光することができる発光性ガラス物品が考え出されている（例えば、特許文献1参照）。

また、ガラス粉末粒子体と発光性物質とを混合して焼固した発光性ガラス物品が考え出されている（例えば、特許文献2参照）。

【特許文献1】特開2000-63145号公報

## 【特許文献 2】特開平 11-293238 号公報

ところで、特許文献 1 に開示されている、ガラス自体が発光性を有するガラス物品は、それぞれ決まった色にしか発光できないため、種々の色に発光させるためにはそれに応じた組成を有するガラスを作製しなければならず、色違いを製造するためのコストが高くなる。

また、特許文献 2 に例示されている発光性ガラス物品は、高価な発光性物質を 20 質量% も含有しているため、コストが高くなるとともに、焼結性が悪く機械強度が低くなりやすい。

### 発明の開示

本発明の目的は、機械強度が高く、充分な発光強度を得ることができるとともに、安価に製造できる発光性ガラス物品およびその製造方法を提供することである。

本発明者等は、銳意検討を行なった結果、ガラス中に適量の発光性物質を含有せしめることによって、透光性が得られ、表層だけでなく内部に存在する発光性物質も発光させることによって上記した目的を達成できることを見いだし、本発明として提案するものである。

本発明の発光性ガラス物品は、ガラス中に発光性物質が略均一に分散してなる発光性ガラス物品であって、厚さ 10 mm において、透光率が 20 ~ 90 % であり、1000 ルクスの光を 20 分間照射した直後の初期発光強度が 200 ~ 4000 mcd / m<sup>2</sup> であることを特徴とする。

また、本発明の発光性ガラス物品は、ガラス中に発光性物質が略均一に分散してなり、発光性物質の含有量が 0.1 ~ 5 質量% であることを特徴とする。

また、本発明の発光性ガラス物品の製造方法は、複数個のガラス粒と発光性物質とを略均一に混合し、耐火性容器内に充填した後、加熱処理することによって焼結することを特徴とする。

本発明の発光性ガラス物品は、厚さ 10 mm において、透光率が 20 ~ 90 % であり、充分な透光性を有するため、ガラス物品の内部まで光

が届くとともに、内部に存在する発光性物質が発光でき、また発光した光が表面まで達することになる。そのため、1000ルクスの光を20分間照射した直後の初期発光強度が200～4000 mcd/m<sup>2</sup>となるため、充分な発光強度を得ることができる。なお、透光率は、50×50×10 mmの大きさに切断し、両面を光学研磨した板状の試料を作製し、光源である蛍光灯から照度計に直接照射された光が1000ルクスの照度となるように調整し、蛍光灯と照度計の間に試料を挿置したときの照度（ルクス）を10回測定し、その平均値を1000ルクスで除し、100を乗じた値を指す。

透光率の好ましい範囲は30～80%、さらに好ましくは40～65%である。

また、初期発光強度の好ましい範囲は250～2500 mcd/m<sup>2</sup>、さらに好ましくは300～1500 mcd/m<sup>2</sup>である。

また、本発明の発光性ガラス物品は、ガラス中に発光性物質が略均一に分散してなり、発光性物質の含有量が0.1～5質量%であるため、機械強度が高く、充分な発光強度を得ることができるとともに、安価に製造できる。

すなわち、本発明の発光性ガラス物品は、発光性物質の含有量が0.1～5質量%であるため、発光性物質によってガラスの焼結が阻害されず、高い機械強度を有するとともに、発光性物質の含有量が少なく、安価に製造することができる。なお、高い機械強度を有するため、板状や塊状に成形することができる。

また、発光色の異なる発光性物質を用いることで、または、ガラス中に着色剤を略均一に含有させることによって容易に必要とする色に発光させることができるために、色違いの発光性ガラス物品を安価に製造することができる。

### 発明を実施するための最良の形態

本発明の発光性ガラス物品は、発光性物質の含有量が0.1～5質

量%であることが好ましい。発光性物質の含有量が0.1質量%よりも少ないと十分な発光強度を得ることができず、5質量%よりも多いとガラスの流動性が低くなるため融着が阻害されて十分な機械強度が得られないとともに、充分な透光性が得られないため、それ以上発光性物質を添加しても発光強度が向上しにくく、発光性物質は高価であるためコスト面からも好ましくない。発光性物質の含有量の好ましい範囲は0.3～4質量%であり、より好ましい範囲は0.5～2.9質量%であり、さらに好ましい範囲は1.1～2.8質量%である。

本発明の発光性ガラス物品は、母材となるガラスの軟化点が、1100℃以下であると好ましい。ガラスの軟化点が1100℃よりも高いと、ガラスを成形するためには1200℃より高い温度にする必要があり、そのような温度条件ではガラス物品を成形するための容器が軟化変形しやすく、成形しにくいとともに発光性材料が劣化して発光性が低下しやすいからである。ガラスの軟化点の好ましい範囲は1000℃以下、さらに好ましくは900℃以下である。

また、本発明の発光性ガラス物品は、ガラスの軟化点が650℃以上であると、機械的強度や硬度が高くなるため好ましい。すなわち、ガラスの軟化点が650℃以上であると、原子間の結合力が強いため、機械的強度が高く、破損しにくいとともに、硬度が高く、表面に傷がつきにくい。好ましくは700℃以上である。

本発明の発光性ガラス物品は、ソーダ石灰ガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラスまたはアルミノホウケイ酸ガラスからなると、十分な化学耐久性と機械強度を有しているため好ましい。具体的にはソーダ石灰ガラスとしては質量%で $\text{SiO}_2$  65～75%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.5～3%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0～7%、 $\text{MgO}$  1～4%、 $\text{CaO}$  5～10%、 $\text{Na}_2\text{O}$  12～15%、 $\text{K}_2\text{O}$  0～3%を含有するガラスであり、ホウケイ酸ガラスとしては $\text{SiO}_2$  65～75%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  3～7%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  10～15%、 $\text{CaO}$  0～3%、 $\text{Li}_2\text{O}$  0～5%、 $\text{Na}_2\text{O}$  0～8%、 $\text{K}_2\text{O}$  0～4%を含有するガラスであり、アル

ミノケイ酸ガラスとしては  $\text{SiO}_2$  50～65%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  15～25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  2～5%、 $\text{MgO}$  8～15%、 $\text{CaO}$  3～7%、 $\text{SrO}$  0～7%、 $\text{BaO}$  0～4%、 $\text{Na}_2\text{O}$  0～2%を含有するガラスであり、アルミノホウケイ酸ガラスとしては  $\text{SiO}_2$  50～65%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  10～20%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  7～12%、 $\text{MgO}$  0～5%、 $\text{CaO}$  0～7%、 $\text{SrO}$  0～7%、 $\text{BaO}$  0～4%、 $\text{Na}_2\text{O}$  0～3%を含有するガラスが好ましい。

本発明の発光性ガラス物品は、発光性物質が  $\text{Eu}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{Yb}$ 、および  $\text{Lu}$  からなる群より選択された一種または二種以上の希土類金属元素を微量含有する  $\text{MAl}_2\text{O}_4$  もしくは  $\text{M}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$  ( $\text{M}$  は  $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$  または  $\text{Ba}$ )、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{Yb}$ 、および  $\text{Lu}$  からなる群より選択された一種または二種以上の希土類金属元素、 $\text{Ti}$  および  $\text{Mg}$  を微量含有する  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 、 $\text{Bi}$  を微量含有する  $\text{CaS}$ 、 $\text{Bi}$  を微量含有する  $\text{CaSrS}$ 、 $\text{Cu}$  を微量含有する  $\text{ZnS}$ 、および  $\text{Cu}$  を微量含有する  $\text{ZnCdS}$  からなる群から選択された一種または二種以上の化合物からなると、長時間にわたって発光することができ、照射停止 10 分後の発光強度が、初期発光強度の 10% 以上となりやすい。

本発明の発光性ガラス物品は、平均粒径が 0.1～5000  $\mu\text{m}$  の発光性物質を使用することができるが、特に 50～5000  $\mu\text{m}$  であると好ましい。平均粒径が 0.1  $\mu\text{m}$  よりも小さないと、ガラス中に発光性物質を略均一に分散させる際に加える熱によって表面が劣化して、発光強度が低くなりやすく、5000  $\mu\text{m}$  よりも大きいとガラスの融着を妨げやすい。より好ましい平均粒径は 75～4500  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは 100～4000  $\mu\text{m}$  である。

特に、発光性物質の平均粒径が 50  $\mu\text{m}$  よりも大きいと、発光性物質の表面が劣化しても、その内部が変質していないため、劣化する割合が低くなるとともに、平均粒径が細かい場合に比べて粒数が少なくなり透

光性が得られやすいため、高い発光強度を得やすい。

本発明の発光性ガラス物品は、明るいところでは発光性物質そのものの色を有し、また、背面から光を照射すると透光性を有するためガラス物品の色の光で照らされる。一方、暗いところでは発光性物質固有の発光色を呈する。このように明るさによって3種類の異なった外観を有し、意匠的に好ましい。

本発明の発光性ガラス物品は、 $1\text{ cm}^3$ あたりの泡の数100個以下であると好ましい。100個よりも多いと泡によって光が散乱されて、発光性物質に光が届きにくくなるため、発光強度が高められないとともに、機械強度が損なわれやすい。なお、泡とは、直径0.01mm以上のものを指す。

本発明の発光性ガラス物品は、厚さが5～100mmの塊状または板状にすることができる。厚さが5mmよりも小さいと、単位面積あたりに存在する発光性物質の量が少ないため発光強度が充分に得られにくく、100mmよりも大きいと、内部歪が大きくなるため機械的強度が低くなりやすい。なお、発光性ガラス物品の厚みが大きくなると意匠面の単位面積あたりに存在する発光性物質の量が多くなるため発光強度が大きくなりやすい。このように本発明のガラス物品は板状に成形しても高い機械強度を有するとともに、透光性を有するため、意匠性を目的とした採光部材として使用することも可能である。

また、本発明の発光性ガラス物品は、ガラス中に発光性物質が均一に分散しているため、切断しても、切り口は他の表面と同様の外観を有する。そのため、切断加工や彫刻も可能である。

次に、本発明の発光性ガラス物品の製造方法を説明する。

まず、複数個のガラス粒と発光性物質、必要に応じて接着剤および/または着色剤を添加して均一に混合し、内表面にアルミナ粉末および/またはセラミックファイバーシートを形成した耐火性容器内に充填し、800～1200℃で1～10時間加熱処理することによって発光性ガラス物品を作製する。

ガラス粒の平均粒径は、0.1～50mm、好ましくは0.3～30mm、さらに好ましくは0.5～10mmである。平均粒径が50mmよりも大きいと、ガラス物品中に大きな泡を包含しやすいため、機械強度が損なわれやすく、0.1よりも小さくと製造コストが嵩むとともに1cm<sup>3</sup>あたりの泡数が100より多くなりやすい。ガラス粒は、板状、棒状、粒状の形状を有するものが使用可能である。

また、発光性物質を含有するガラスやセラミックの塊を粉碎することによって得られるガラス粒を、発光性物質を含まないガラスやセラミックの粒とを混合しても良い。

耐火性容器は、1200°Cにおいても軟化変形しない材質が好ましく、ムライト、コーチェライト、アルミナセラミック等が使用可能である。なお、耐火性容器の内面には、シリカ、アルミナ、ジルコニアを主成分とするセラミックファイバーシートまたは粉末が離型剤として配設もしくは塗布されている。

また、加熱処理を、窒素やアルゴンなどの不活性雰囲気で行なうと、発光性物質が酸化されにくく、発光強度が損なわれにくいため好ましい。

#### [実施例]

以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。

表1は、本発明の発光性ガラス物品（実施例1～6）を、表2は、本発明の発光性ガラス物品（実施例7～10）および比較例の発光性ガラス物品を示す。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
ガラスの軟化点 (°C)	720	740	720	740	740	740
処理温度 (°C)	850	900	850	900	900	900
発光性物質の含有量 (質量%)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
流動性	○	○	○	○	○	○
透光率 (%)	21	25	22	25	48	50
発光色	青緑色	青緑色	橙色	橙色	青緑色	青緑色
初期発光強度 (mcd/m <sup>2</sup> )	320	300	250	220	450	440
10分後発光強度 (mcd/m <sup>2</sup> )	76	67	38	27	109	97
発光強度比 (%)	24	22	15	12	24	22
目視	○	○	○	○	○	○
機械強度 (M Pa)	25	30	25	30	28	30
化学耐久性 (mg/cm <sup>2</sup> )	耐酸性	0.7	0.5	0.8	0.6	0.6
	耐アルカリ性	1.1	0.9	1.2	0.9	1.0

表 2

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例
ガラスの軟化点 (°C)	740	740	740	740	720
処理温度 (°C)	900	900	900	900	850
発光性物質の含有量 (質量 %)	2.5	2.5	2.5	2.5	20
流動性	○	○	○	○	×
透光率 (%)	51	50	52	50	5
発光色	黄緑色	黄緑色	青緑色	青緑色	青緑色
初期発光強度 (mcd/m <sup>2</sup> )	435	445	420	350	450
10分後発光強度 (mcd/m <sup>2</sup> )	89	90	90	67	99
発光強度比 (%)	20	20	21	19	22
目視	○	○	○	○	○
機械強度 (M Pa)	27	30	27	30	15
化学耐久性 (mg/cm <sup>2</sup> )	耐酸性	0.7	0.6	0.5	0.6
	耐アルカリ性	1.1	0.9	0.9	1.0
					1.3

## [実施例 1]

質量%で  $\text{SiO}_2$  70.0%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  2.0%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  4.0%、 $\text{MgO}$  2.0%、 $\text{CaO}$  7.0%、 $\text{Na}_2\text{O}$  14.0%、 $\text{K}_2\text{O}$  1.0%の組成を有するソーダ石灰ガラスを0.5~2mmに粉碎、分級し平均粒径が0.6mmのガラス粒（A）を作製した。

次に、ガラス粒（A）813gに対して、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ に $\text{Eu}^{2+}$ と $\text{Dy}^{3+}$ を微量含有した発光性物質（ウルトラグロー：NP-2820：平均粒径20 $\mu\text{m}$  日亜化学工業製）を21g、接着剤としてアクリルーアルキルスチレン系の有機バインダーを9g添加し、30分間攪拌した後、耐火性を有するセラミック容器に充填し、窒素雰囲気下において850°Cで3時間加熱処理することによって196×96×18mmの発光性ガラス物品を作製した。

なお、耐火性を有するセラミック容器は、内寸が200×100×150mmのコーデライト製であり、容器の内側面にはアルミナ粉末が塗布されており、シリカ95質量%、アルミナ5質量%の組成を有するセラミックファイバーシートが容器の底面に載置されている。

## [実施例 2]

質量%で  $\text{SiO}_2$  70.2%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  5.4%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  13.5%、 $\text{CaO}$  0.5%、 $\text{Na}_2\text{O}$  6.7%、 $\text{K}_2\text{O}$  2.2%の組成を有するホウケイ酸ガラスを0.5~2mmに粉碎、分級し平均粒径が0.6mmのガラス粒（B）を作製した。

次に、ガラス粒（B）を779g、発光性物質（ウルトラグロー：NP-2820：平均粒径20 $\mu\text{m}$  日亜化学工業製）を20g、アクリルーアルキルスチレン系の有機バインダーを8g用いて、900°Cで加熱処理した以外は実施例1と同様にして発光性ガラス物品を作製した。

## [実施例 3]

$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ に $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ および $\text{Mg}^{2+}$ を微量含有した発光性物質（ウルトラグロー：NP-2850：平均粒径30 $\mu\text{m}$  日亜化学工業製）を21g用いた以外は実施例1と同様にして発光性ガラ

ス物品を作製した。

[実施例 4]

$Y_2O_2S$ に $Eu^{2+}$ 、 $Dy^{3+}$ 、 $Ti^{4+}$ および $Mg^{2+}$ を微量含有した発光性物質（ウルトラグロー：NP-2850：平均粒径 $30\mu m$ 　日亜化学工業製）を $20g$ 用いた以外は実施例2と同様にして発光性ガラス物品を作製した。

[実施例 5]

$SrAl_2O_4$ に $Eu^{2+}$ 、 $Dy^{3+}$ を微量含有した発光性物質（ $\alpha$ -FLASH PB500：平均粒径 $500\mu m$ 　LTI製）を $20g$ 用い、大気中で加熱処理した以外は実施例2と同様にして発光性ガラス物品を作製した。

[実施例 6]

ガラス粒（B）を $2608g$ に、 $SrAl_2O_4$ に $Eu^{2+}$ 、 $Dy^{3+}$ を微量含有した発光性物質（ $\alpha$ -FLASH PB500：平均粒径 $500\mu m$ 　LTI製）を $67g$ 、アクリルーアルキルスチレン系の有機バインダーを $27g$ 添加し、30分間攪拌した後、耐火性を有するセラミック容器に充填し、大気中において $900^{\circ}C$ で3時間加熱処理することによって $196 \times 96 \times 60 mm$ の発光性ガラス物品を作製した。

[実施例 7]

$SrAl_2O_4$ に $Eu^{2+}$ 、 $Dy^{3+}$ を微量含有した発光性物質（ $\alpha$ -FLASH PG500：平均粒径 $500\mu m$ 　LTI製）を $20g$ 用いた以外は実施例5と同様にして発光性ガラス物品を作製した。

[実施例 8]

$SrAl_2O_4$ に $Eu^{2+}$ 、 $Dy^{3+}$ を微量含有した発光性物質（ $\alpha$ -FLASH PG500：平均粒径 $500\mu m$ 　LTI製）を $67g$ 用いた以外は実施例6と同様にして発光性ガラス物品を作製した。

[実施例 9]

質量%で $SiO_2$ 　 $70.2\%$ 、 $Al_2O_3$ 　 $5.4\%$ 、 $B_2O_3$ 　 $1.3.5\%$ 、 $CaO$ 　 $0.5\%$ 、 $Na_2O$ 　 $6.7\%$ 、 $K_2O$ 　 $2.2\%$

の組成を有するホウケイ酸ガラスを2～5mmに粉碎、分級し平均粒径が3.0mmのガラス粒（C）を作製した。

次に、ガラス粒（C）を2189g、SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>にEu<sup>2+</sup>、Dy<sup>3+</sup>を微量含有した発光性物質（α-F L A S H P B 5 0 0：平均粒径500μm L T I 製）を56g、アクリルーアルキルスチレン系の有機バインダーを22g用いて、大気中において900℃で3時間加熱処理することによって196×96×50mmの発光性ガラス物品を作製した。

#### 〔実施例10〕

SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>にEu<sup>2+</sup>、Dy<sup>3+</sup>を微量含有した発光性物質（ルミノーバB G L：平均粒径500μm 根本特殊化学製）を用いた以外は実施例9と同様にして発光性ガラス物品を作製した。

#### 〔比較例〕

Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>にEu<sup>2+</sup>とDy<sup>3+</sup>を微量含有した発光性物質（ウルトラグロー：N P - 2 8 2 0：平均粒径20μm 日亜化学工業製）を203g用いた以外は実施例1と同様にして発光性ガラス物品を作製した。

軟化点は、マクロ型示差熱分析計（リガク製）を用いて測定し、求められた第四変曲点の温度とした。

流動性は、加熱処理後の試料の表面を目視で観察し、滑らかな光沢のある表面であるものは「○」、ざらざらした光沢のない荒れた表面であるものは「×」とした。また、発光色は暗所で目視によって判定した。

透光率は、50×50×10mmの大きさに切断し両面を光学研磨した板状の試料を作製し、光源である蛍光灯から照度計（カスタム製 L X - 1 3 3 4）に直接照射された光が1000ルクスの照度となるように調整し、蛍光灯と照度計の間に試料を挿置したときの照度（ルクス）を10回測定し、その平均値を1000ルクスで除し、100を乗じた値を指す。

発光色は、暗所で目視によって判定した。

発光強度は、 $50 \times 50 \times 10$  mm の大きさに切断し両面を光学研磨した板状の試料を作製し、試料を暗所で 8 時間放置した後、20 分間 1 000 ルクスの光を照射し、照射停止直後、および照射停止 10 分後の輝度を輝度計（コニカミノルタ製 LS-100）を用いてそれぞれ 10ヶ所で測定し、それぞれの平均値を算出した。

目視は、 $50 \times 50 \times 10$  mm の大きさに切断し両面を光学研磨した板状の試料を作製し、試料を暗所で 8 時間放置した後、20 分間 1000 ルクスの光を照射し、照射停止 1 時間後の試料を目視で観察し、発光しているか否かを判定した。

機械強度は試料を $10 \times 70 \times 8$  (mm) の大きさに加工し、曲げ試験機（島津製作所製 EZ Test-500N）を用いて支点間距離 30 mm、クロスヘッド速度 0.5 mm/min で 3 点曲げ試験を行なった。

化学耐久性は耐酸性および耐アルカリ性を用いて評価した。試料を $25 \times 25 \times 5$  (mm) の大きさに加工し、試料表面を鏡面研磨し、耐酸性は 1% 硫酸溶液中に、耐アルカリ性は 1% 水酸化ナトリウム溶液中に、それぞれ 90 °C で 24 時間浸漬した後の試料の質量減少量を測定し、表面積あたりの減少量を算出した。

実施例 1～10 の発光性ガラス物品は、透光率が 20% 以上であり、初期発光強度が $220 \text{ mcd/mm}^2$  以上、10 分後発光強度が初期発光強度の 12% 以上であった。また、目視でも、充分に確認できる発光強度を有していた。特に、実施例 5～10 は、透光性が 48% 以上であり、初期発光強度が $350 \text{ mcd/mm}^2$  以上、10 分後発光強度が初期発光強度の 19% 以上であった。

また、流動性が良好であり、機械強度は 25 MPa 以上と高く、また、化学耐久性は耐酸性が $0.8 \text{ mg/cm}^2$  以下であり、耐アルカリ性が $1.2 \text{ mg/cm}^2$  以下であった。

一方、比較例は、流動性が悪く、機械強度が 15 MPa と低かった。また、実施例 5～10 と比べて、発光性物質の含有量が多いにもかかわ

らず、初期発光強度や10分後発光強度は、同程度の値であった。

#### 産業上の利用可能性

以上のように本発明の発光性ガラス物品は、機械強度が高く、充分な発光強度を得ることができるとともに、安価に製造できる。また、照明を点灯させなくてもそれ自身が発光することによって壁や階段の存在を容易に認識することができ、衝突や転倒等の事故を防止することができる。そのため、舗道、建物の外装材や内装材、オブジェ、誘導灯、歩道灯、足元灯、採光部材等に好適である。

## 請求の範囲

1. ガラス中に発光性物質が略均一に分散してなる発光性ガラス物品であって、厚さ 10 mmにおいて、透光率が 20 ~ 90 %であり、1000 ルクスの光を 20 分間照射した直後の初期発光強度が 200 ~ 4000 mcd/m<sup>2</sup>であることを特徴とする発光性ガラス物品。
2. 照射停止 10 分後の発光強度が、初期発光強度の 10 %以上であることを特徴とする請求の範囲 1 に記載の発光性ガラス物品。
3. 発光性物質の含有量が 0.1 ~ 5 質量 %であることを特徴とする請求の範囲 1 に記載の発光性ガラス物品。
4. ガラス中に発光性物質が略均一に分散してなり、発光性物質の含有量が 0.1 ~ 5 質量 %であることを特徴とする発光性ガラス物品。
5. ガラスの軟化点が 650 ~ 1100 °Cであることを特徴とする請求の範囲 1 または 4 に記載の発光性ガラス物品。
6. ガラスが、ソーダ石灰ガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラスおよびアルミノホウケイ酸ガラスからなる群より選択される一種または二種以上のガラスからなることを特徴とする請求の範囲 5 に記載の発光性ガラス物品。
7. 発光性物質の平均粒径が、50 ~ 5000 μmであることを特徴とする請求の範囲 1 から 6 のいずれかに記載の発光性ガラス物品。
8. 厚さが 5 ~ 100 mm の塊状または板状であることを特徴とする請求の範囲 1 から 7 のいずれかに記載の発光性ガラス物品。
9. 複数個のガラス粒と発光性物質とを混合し、耐火性容器内に充填した後、加熱処理することによって焼結することを特徴とする発光性ガラス物品の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004722

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C03C14/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C03C1/00-14/00, C09K11/00-11/89Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 10-101371 A (Naigai Ceramics Kabushiki Kaisha), 21 April, 1998 (21.04.98), Claim 1; Par. Nos. [0008], [0013], [0017], [0019], [0020], [0025], [0032], [0034], [0041], [0046]; tables 1 to 4 (Family: none)	1-6, 9 7, 8
A	JP 49-29928 B1 (Kazumasa HIBINO), 08 August, 1974 (08.08.74), Column 1, lines 23 to 35; column 2, lines 11 to 14 (Family: none)	1-9

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
24 June, 2004 (24.06.04)Date of mailing of the international search report  
13 July, 2004 (13.07.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP2004/004722

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-88126 A (Kasei Optonix, Ltd.), 07 April, 1998 (07.04.98), Par. Nos. [0001], [0026] (Family: none)	1-9

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C03C14/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C03C1/00-14/00, C09K11/00-11/89

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-101371 A (内外セラミックス株式会社) 1998. 04. 21, 請求項1, 段落【0008】、【001 3】、【0017】、【0019】、【0020】、【002 5】、【0032】、【0034】、【0041】、【004 6】、表1-4 (ファミリーなし)	1-6, 9
A	JP 49-29928 B1 (日比野数政) 1974. 08. 08, 第1欄第23-35行、第2欄第11- 14行 (ファミリーなし)	7, 8
A	JP 49-29928 B1 (日比野数政) 1974. 08. 08, 第1欄第23-35行、第2欄第11- 14行 (ファミリーなし)	1-9

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

24. 06. 2004

## 国際調査報告の発送日

13. 7. 2004

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

板谷 一弘

4 T 3386

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP 10-88126 A (化成オプトニクス株式会社) 1998. 04. 07, 段落【0001】、【0026】(ファ ミリーなし)	1-9